

PAT-NO: JP409059778A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09059778 A
TITLE: PRETREATMENT FOR ELECTROLESS PLATING
PUBN-DATE: March 4, 1997

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MORIKAWA, KIYOUHEI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
KK TAIYO KOSAKUSHO N/A

APPL-NO: JP07213136
APPL-DATE: August 22, 1995

INT-CL (IPC): C23C018/20, C23C018/28 , H05K009/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To conduct pretreatment for electroless plating good in operability and suitable for mass production by coating the desired place on the surface of the nonconductive substrate with a liq. org. binder wherein a nonconductive powder carrying a metallic catalyst is dispersed.

SOLUTION: A metallic catalyst for electroless plating such as palladium is deposited on the nonconductive powder consisting of the ceramic or plastic grains having $\leq 20\mu\text{m}$ average diameter. The powder is added and dispersed by 5-10vol.% into a liq. org. binder. The org. solvent soln. or aq. emulsion of acrylic, polyurethanic and epoxy paints, etc., is preferably use as the binder. The desired place on the surface of the base consisting of a nonconductive substrate is coated with the liq. dispersion to form a coating film. The ratio of the catalyst to the binder in the coating film is preferably controlled to $\leq 1\text{wt.}\%$. As a result, a coating film wherein a catalyst is uniformly dispersed is formed, dimensional precision and weight-lightening are improved, and a lightweight high-quality electroless plating having high dimensional accuracy is obtained.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59778

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	18/20		C 2 3 C 18/20	Z
	18/28		18/28	Z
H 0 5 K	9/00		H 0 5 K 9/00	D
				Q

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-213136

(22) 出願日 平成7年(1995)8月22日

(71) 出願人 591005394

株式会社太洋工作所

大阪府大阪市旭区森小路1丁目2番27号

(72) 発明者 森川 教平

大阪府大阪市鶴見区1丁目15番4号 株式

会社太洋工作所金属事業部内

(74) 代理人 弁理士 大島 泰甫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無電解メッキの前処理方法

(57) 【要約】

【課題】 比較的粒子径の大きい金属粒子を使用していた従来型の触媒付与技術と異なり、塗装に当って触媒が有機バインダー中に沈降せず、作業性が良好で量産性に適し、かつ形成された導電層の品質にバラツキがなく、寸法精度や軽量化が有利に図れる無電解メッキの前処理方法を提供する。

【解決手段】 予め表面に無電解メッキ用金属触媒、好ましくは原子状バリウム金属を担持させた不導電性粉体を液状有機バインダー中に分散させ、しかる後得られる分散液をプラスチック或いは繊維強化プラスチック等の不導電性物質よりなる基部表面の所望の場所に塗装し塗膜を形成することからなる無電解メッキの前処理方法に関し、上記の不導電性粉体としては平均粒子径0.5～20 μ mの範囲のセラミックス粒子或いはプラスチック粒子を、液状有機バインダーとしてはアクリル系塗料、ポリウレタン系塗料又はエポキシ系塗料を好適な例として挙げることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め表面に無電解メッキ用金属触媒を担持させた不導電性粉体を液状有機バインダー中に分散させ、しかる後得られる分散液を不導電性物質よりなる基部表面の所望の場所に塗装し塗膜を形成することを特徴とする無電解メッキの前処理方法。

【請求項2】 前記無電解メッキ用金属触媒がパラジウムである請求項1記載の無電解メッキの前処理方法。

【請求項3】 塗膜中の有機バインダーに対するパラジウム触媒の比率が1重量%以下である請求項2記載の無電解メッキの前処理方法。

【請求項4】 不導電性粉体が平均粒子径20 μ m以下のセラミックス粒子或いはプラスチック粒子である請求項1、2乃至3記載の無電解メッキの前処理方法。

【請求項5】 請求項1記載の液状有機バインダーが有機溶剤溶液型或いは水性エマルジョン型のアクリル系塗料、ポリウレタン系塗料又はエポキシ系塗料からなる無電解メッキの前処理方法。

【請求項6】 請求項1記載の基部を構成する不導電性物質がABS樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のプラスチック或いはこれらの繊維強化プラスチックからなる無電解メッキの前処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、不導電性物質に対する無電解メッキ方法に関し、特に電磁波シールド用導電層の形成に有用な無電解メッキの前処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】セラミックスやプラスチック等の不導電性物質より構成された電子機器のキャビネットやプリント基板等の表面に金属層を形成する手段として、無電解メッキ法が広く採用されている。即ち、被メッキ基板である不導電性物質の表面に無電解メッキを活性化させる触媒を付与した後、無電解メッキ液と接触させる方法である。これら触媒としては、一般に、パラジウム、プラチナ、金、銀、銅、ニッケル、コバルト等の各種の活性金属粒子が使用されている。

【0003】ところで、この種の無電解メッキ法において、メッキ層を基盤に強固に密着し担持させるには、触媒を付与する基板の表面をエッチング等により予め粗面化しておくことが必要であった。例えば、ABS樹脂上に銅またはニッケルを無電解メッキするに際しては、通常、塩化第一錫および塩化パラジウム溶液を用いて触媒核を形成させるが、その前工程として加熱したクロム酸-硫酸溶液中に素材を浸漬しその表面に微小凹凸を作る所謂エッチング操作が行われている。

【0004】このような操作は、素材の種類によっては表面に微細クラックが生じ、最悪の場合は基材としての

2

用をなし得ない状態にするものであった。また、任意な場所のみにメッキすることが難しく、言い換えれば、素材の一部を残して必要なところのみにメッキすることが工程を複雑にし、コスト上昇を招いていた。そこで最近では、不導電性物質からなる素材表面を予め粗面化する必要のない無電解メッキ法が開発されている。例えば、特公平2-62960号公報に開示されている方法は、かかる欠点を改良すべく提案されたものであって、特定な範囲の寸法を有する活性金属粒子を液状有機バインダー中に比較的多量に分散させ、これを清浄な不導電性囲いの表面に塗装するだけで、その表面に触媒性を付与するというものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記特公平2-62960号公報に開示された方法では、製造時のバリ、オイルやほこり等の汚染物を取り除いて素材の表面を清浄にする以外には特別な表面処理操作を必要としないという簡便さはあるが、その反面、ここで使用される金属粒子は比重が高くバインダー中で沈降し易いため、常時攪拌していないとバインダー対金属粒子の比率が変化し、塗装した塗膜の品質にバラツキが生じてしまう。特にスプレー塗装に際しては、ノズルから均一に吐出しない等作業性を阻害する原因となり、量産性に欠けるという問題があった。

【0006】また、乾燥時において約50%以上の金属粒子を含有する有機バインダー層を12.5ミクロン以上の厚さに塗装するものであるので、この方法を携帯電話やパーソナルコンピューター等に適用した場合、製品の重量が大きくなり、また製品の寸法精度が劣るという難点があった。

【0007】しかして、この発明の目的は、金属粒子を使用する場合と異なり、塗装に当って触媒が有機バインダー中に沈降せず、作業性が良好で量産性に適した無電解メッキの前処理方法を提供することにある。また、この発明の他の目的は、比重が軽く、少ない触媒を均一に分散された塗膜が形成されて、導電層の品質にバラツキがなく、製品の寸法精度や軽量化が有利に図れる無電解メッキの前処理方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の目的を達成するため、予め表面に無電解メッキ用金属触媒を担持させた不導電性粉体を液状有機バインダー中に分散させ、しかる後得られる分散液を不導電性物質よりなる基部表面の所望の場所に塗装し塗膜を形成することを特徴とする無電解メッキの前処理方法をその要旨とするものである。

【0009】不導電性粉体の表面に担持させる無電解メッキ用金属触媒としては、パラジウム、プラチナ、金、銀、銅、ニッケル、コバルト、鉄等の各種金属であり、中でも最もパラジウムが好ましく採用できる。

【0010】本発明で用いる不導電性粉体は、ガラス、セラミック、鉱物等の無機粉体或いは熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等のプラスチック粉体からなる。前記無機粉体の具体例としては、シラスバルーン、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アルミナ、シリカ、マイカ、タルク、ゼオライト等を例示することができる。また、プラスチック粉体の例としては、ABS、ポリエステル、ナイロン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等のプラスチック粒体を挙げることができる。これらの不導電性粉体の中で、シラスバルーン、ガラスバルーン等の発泡体は見掛け比重が小さく、また後者の各種プラスチック粉体も金属や無機物に比べて比重が小さいので、メッキ製品の軽量化に寄与しうる好適な素材である。

【0011】これら不導電性粉体の形状は特に制限されず、粒状、板状、フレーク状、針状等のいかなる形状のものでもよいが、市販のプラスチック粉体については、通常、粒状体として供給されるところ、かかる形状の不導電性粉体を使用するに当っては平均粒子径が20 μm 以下のもの、特に2~10 μm の範囲のものを選定し使用するのが好ましい。また、ガラス、セラミックス、鉱物等の無機粉体については、粒状よりも板状、フレーク状、針状のものが多く、この種の粉体も最長方向の寸法が20 μm 以下であることが望ましい。

【0012】これらの不導電性粉体の表面に予め無電解メッキ用金属触媒を担持させる方法としては、各種粉体への無電解メッキの前処理方法としてすでに公知の技術、例えば、メッキ技術、Vol.5, No.5, 1~10, 1992, 特開昭59-182961号公報等の刊行物に開示されている粉体表面への触媒性付与技術のみならず、プリント配線板のスルーホールめっきやプラスチック等の不導体の触媒化技術として最近開発が進んでいるアルカリ性触媒付与プロセス等をすべて採用することができる。

【0013】具体的には、塩化第一錫-塩化パラジウムの酸性溶液を用いて粉体の表面にパラジウムを担持させる方法や、水素化ホウ素化合物-塩化パラジウム-界面活性剤よりなる中性溶液を用いて粉体の表面にパラジウムを担持させる方法、有機パラジウム錯化物を含むアルカリ性水溶液で処理したのちホウ素系還元剤で還元する方法（アルカリ-アクトベーション法）、或いは金属捕捉性の表面処理剤を用いて表面処理した粉体をパラジウムイオンを含む溶液と接触させてその表面にパラジウムイオンを担持させ、しかる後還元する方法（有機物被覆-触媒付与法）など適宜使用することが可能である。このようにして触媒性を付与された粉体は水洗、乾燥された後、適当な液状有機バインダー中に体積分率で少なくとも5~10%の範囲で添加し攪拌して分散される。従って、比重の大きい粉体ほど重量分率は大きくなる。

【0014】この発明で用いる液状有機バインダーとしては、触媒性を付与された粉体並びに塗装面に対し十分

な親和性を有するものであって、粉体の均一な分散を可能とし、かつ不導電性基部表面と強固に固着する薄肉にして強靱な塗膜の形成能を有するものであればいずれも使用できるが、本発明において好適なものはアクリル系塗料、ポリウレタン系塗料、エポキシ系塗料である。これらの塗料は、それ自体が揮発性有機溶剤型ないし水性エマルジョン型の組成物として比較的容易に入手でき、ガラス、セラミックス等の無機材料或いはABS樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂などの有機材料に対する表面塗料としてすぐれた機能を発揮し得るのであればよい。また、これらの塗料の代わりに印刷用インキを用いることも可能であり、これを用いるとプリント基板等の導電パターン形成に好ましく適用し得る。

【0015】これらの塗料の粉体分散液を基部表面に塗装する方法としては、スプレー法、刷毛塗り、漬浸法など慣用の塗装手段を適宜使用することができる。また、その際にはベンジンやシンナーなどの揮発性希釈剤を添加してそれぞれの塗装法に好適な粘度に調節することも可能である。いづれにせよ、乾燥後に得られる塗膜は1~10 μm の厚さを有し、連続した被膜として形成されることが肝要である。こうすれば、平均粒子径10 μm 以下の不導電性粉体については、好ましくは20~50%の体積を占有する粉体が2次元的に連結して配列された、少なくとも一層からなる触媒層が形成されることになる。換言すれば、本発明に係る塗膜の厚さは10 μm 以上である必要はない。

【0016】基部を構成する不導電性物質としては、ABS樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のプラスチック或いはこれらの樹脂を繊維で強化した繊維強化プラスチックが使用される。ところで、この発明で用いる液状有機バインダーは、前記の通り、これらのプラスチックとは十分な親和性を有するので、表面が清浄さえあれば、塗装に当ってエッチング等の余分な表面処理は一切必要でない。

【0017】本発明においては、上記の通り、液状有機バインダーを介して不導電性基部の表面に無電解メッキ用触媒層を形成するに当たり、触媒金属をこれより比重の軽い不導電性粉体の表面に担持させて液状有機バインダー中に分散させ、しかる後、該分散液を基部表面に塗装するようにしたので、従来法における金属粒子と異なり、塗装に当って触媒が沈降しない安定な分散液が得られ、スプレー塗装に際しても作業性が良好で生産性が向上する。特に、プラスチック粉体は有機バインダーを構成する合成樹脂とほぼ同等の比重を有し、かつ有機バインダーとの親和性も高いので、均一な浮遊状態を長く保持し得る。

【0018】また、この発明においては、粉体表面に担持される金属触媒は粒子径1~100 nm のコロイド状

粒子であり、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ のプラスチック粉体に比べれば100分の1以下と小さい。したがって、同じサイズの金属粒子を使用する場合に比べれば触媒量が少なく済み、またこれを表面積の大きい粉体表面に均一に担持させたので、コスト並びにパフォーマンスの両面において有利な触媒層が形成される。

【0019】更に、この発明においては、触媒を担持した粉体が塗膜中で相互に連続して少なくとも一層の触媒層を形成するように、粉体の粒子径、バインダー中の粉体の体積割合を調節したので、直接に無電解メッキが可能であり、品質にバラツキのない導電層が形成される。但し、アクリル系塗料のように、塗膜の素材によっては表面の親水化処理を行う方が更に好ましい結果が得られる場合もある。また、比重が小さい塗膜を厚さ $10\mu\text{m}$ 以下と薄く形成するので、製品の軽量化が有利に図れる。

【0020】

【発明の実施の形態】上記のようにして、予め平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\sim10\mu\text{m}$ の範囲にあるセラミックス粒子或いはプラスチック粒子からなる不導電性粉体の表面に無電解メッキ用金属触媒を担持させ、これを液状有機バインダー中に分散させ、得られる分散液を不導電性物質よりなる電子部品等の基形成形体表面の所望の場所に塗装し、該表面に触媒性のある塗膜を形成した。ついで、苛性ソーダ溶液でリンスして表面を親水化したのち、銅およびニッケルの無電解メッキ浴中に順次浸漬することにより優れた性能を有する無電解メッキ製品を得た。

【0021】

【実施例】つぎに、実施例に基づいてこの発明の特徴をより詳細に説明する。

【0022】実施例1

平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の寸法を有するカオリン粒末（比重3.0）をパラジウム-アミン錯体を含むアルカリ性水溶液の触媒付与剤（アトテック ジャパンKK製、商品名：アクチベータ ネオガント）中に浸漬した後、水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより、該カオリン粉体の表面にパラジウム触媒を担持させた。この場合、カオリン上に担持された触媒濃度は 3.5 mg/g （0.35%）であった。ついで、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン（MIBK）等を含むシンナーに少量の硬化剤とアクリル樹脂を約10重量%溶解させた溶液に、上記カオリン粉体を30重量%の割合で添加し、攪拌して塗料化した。

【0023】この塗料をエアスプレー方式にてABS樹脂よりなる被塗物成形品（基部）表面の一部または全面に塗布して、乾燥後の平均厚さが $5\mu\text{m}$ になるように塗膜を形成し、約 60°C で30分間乾燥する。ついで、10%苛性ソーダ溶液を用いて 50°C で3分間リンスして表面を親水化し、よく水洗したのち、該成型品を無電解

銅メッキ溶液中に 45°C で30分間浸漬処理して、水洗し、更に、無電解ニッケル溶液中に 55°C で10分間浸漬処理して、水洗し、乾燥してメッキ製品を得た。

【0024】得られたメッキ製品の性能は下記の通りである。

塗膜の厚み	…	平均 $5\mu\text{m}$
銅メッキの厚さ	…	$1\mu\text{m}$
ニッケルメッキの厚さ	…	$0.5\mu\text{m}$
表面抵抗（測定器：三菱油化KK製、ラレスタ MPCテストター）	…	$5\text{ m}\Omega$
RFIシールド性（測定法：アドバンテスト法に準拠）		
周波数 (MHz)	30	100 200 300
減衰率 (dB)	58	68 74 75
ヒートショック試験（ 80°C と -30°C に各1時間づつ、3回繰り返して放置し、その前後の状態を観察する）	…	異常なし
耐湿性（ 60°C 、湿度95%の雰囲気中に168時間放置し、その前後の状態を観察する）	…	異常なし

【0025】実施例2

平均粒子径 $6\mu\text{m}$ のシリカ粒末（比重2.6）を γ -アミノプロピトリエトキシシランを含むメタノール溶液に室温で浸漬し、十分攪拌しながら 110°C で2時間加熱・乾燥して、その表面にアミノ基を含む有機化合物を金属捕捉剤として被覆させた。ついで、実施例1と同様にアルカリ性触媒付与剤で処理し、得られた粉体をシンナー溶液中のアクリル共重合樹脂分100重量部当たり40重量部の割合で添加し、攪拌して塗料化した。この塗料を使用してポリカーボネート樹脂よりなる成型品に適用して表面塗膜を形成し、無電解メッキを施した。

【0026】得られたメッキ製品につき、実施例1と同様の方法により測定された性能は下記の通りである。

塗膜の厚さ	…	平均 $7\mu\text{m}$
銅メッキの厚さ	…	$2\mu\text{m}$
ニッケルメッキの厚さ	…	$0.5\mu\text{m}$
表面抵抗	…	$5\text{ m}\Omega$
RFIシールド性		
周波数 (MHz)	30	100 200 300
減衰率 (dB)	60	70 77 76

【0027】実施例3

平均粒子径 $4\mu\text{m}$ の硫酸バリウム（比重4.5）を γ -アミノプロピトリエトキシシランを含むメタノール溶液に室温で浸漬し、十分攪拌しながら 110°C で2時間加熱・乾燥して、その表面にアミノ基を含む有機化合物を金属捕捉剤として被覆させた。ついで、実施例1と同様にアルカリ性触媒付与剤で処理し、得られた粉体をアクリル系水性エマルジョン塗料中に樹脂分100重量部当たり40重量部添加・攪拌して分散させた。この分散液をポリカーボネート樹脂よりなる成型品の表面にスプレーして塗膜を形成し、その表面に無電解メッキを施

7

した。

【0028】得られたメッキ製品につき、実施例1と同様にして塗膜とメッキ層の厚み、並びに表面抵抗値を測定した。結果は下記の通りである。

塗膜の厚さ … 平均 $5\mu\text{m}$
銅メッキの厚さ … $1\mu\text{m}$
ニッケルメッキの厚さ … $0.5\mu\text{m}$
表面抵抗 … $7\text{m}\Omega$

【0029】実施例4

親水化させた平均粒子径 $6\mu\text{m}$ のナイロン粉末（比重1.1）をポリエチレングリコールモノ- P -ノニルフェニルエーテル等の界面活性剤の入った水溶液に分散させ、その後、実施例2と同様にして、該ナイロン粉末の表面にパラジウム触媒を担持させた。ついで、アクリル共重合樹脂の10%シンナー溶液に、該ナイロン粉末をアクリル共重合樹脂分100重量部当たり10重量部の割合で添加し、攪拌して塗料化した。この塗料を、ABS樹脂成形品の表面にスプレーして塗膜を形成したのち、その表面に無電解メッキを施した。

【0030】このメッキ製品につき同様にして測定された性能は下記の通りである。

塗膜の厚さ … 平均 $7\mu\text{m}$
銅メッキの厚さ … $1\mu\text{m}$
ニッケルメッキの厚さ … $0.5\mu\text{m}$
表面抵抗 … $6\text{m}\Omega$

【0031】実施例5

表面を平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ の酸化チタンで被覆したナイロン粉末（平均粒子径 $6\mu\text{m}$ 、比重1.2）を使用した以外は、実施例2と同様にしてパラジウム触媒を付与して塗料化し、この塗料を使用してポリカーボネート樹脂成型品の表面に塗膜を形成し、無電解メッキを施した。

【0032】この場合、得られたメッキ製品の性能は下記の通りである。

8

塗膜の厚さ … 平均 $7\mu\text{m}$
銅メッキの厚さ … $1\mu\text{m}$
ニッケルメッキの厚さ … $0.5\mu\text{m}$
表面抵抗 … $5\text{m}\Omega$

【0033】実施例6

実施例4と同様にして、ノニオン系界面活性剤に分散させた平均粒子径 $6\mu\text{m}$ のナイロン粉末の表面に γ -アミノプロピルトリエトキシシランを被覆させたのち、これを塩化パラジウムとポリエチレングリコールモノ- P -ノニルフェニルエーテル（界面活性剤）および水素化ホウ素ナトリウム（還元剤）よりなるほぼ中性のコロイド水溶液中に分散させて、該ナイロン粉末の表面にパラジウム触媒を吸着担持させた。ついで、アクリル共重合樹脂の10%シンナー溶液に、該ナイロン粉末をアクリル共重合樹脂分100重量部当たり10重量部の割合で添加し、攪拌して塗料化した。この塗料を、ABS樹脂成形品の表面にスプレーして塗膜を形成し、その表面に無電解メッキを施した。

【0034】この場合、得られたメッキ製品の性能は下記の通りである。

塗膜の厚さ … 平均 $7\mu\text{m}$
銅メッキの厚さ … $1\mu\text{m}$
ニッケルメッキの厚さ … $0.5\mu\text{m}$
表面抵抗 … $4\text{m}\Omega$

【0035】

【発明の効果】上記の通り、本発明に係る無電解メッキの前処理工程においては、塗装に当たって金属触媒が沈降しにくい安定な分散液が得られ、かつ基盤表面のエッチング操作が不要なので、触媒付与工程の作業性が良好で生産性が向上すると共に、塗膜の品質にバラツキがなく、寸法精度の高い製品が得られる。また、粒子径が数 μm の金属触媒を粉体表面に担持させ、ほぼ粉体厚みの触媒層としたので、材料コストの軽減と製品の軽量化が同時に達成される。